

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-093414

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl.

H01J 9/20  
B05D 7/24  
B22F 9/24  
H01J 29/88  
H05K 9/00

(21)Application number : 11-266068

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1999

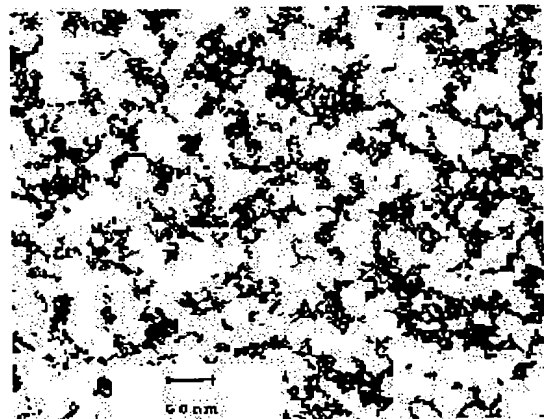
(72)Inventor : ABE KEISUKE  
SANADA YASUHIRO  
TAKEMIYA SATOSHI  
IGUMA HISAO

## (54) LIQUID APPLIED TO FORM CONDUCTIVE FILM AND USAGE OF THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide coating liquid that shows excellent in dispersion stability in a state of liquid and can form a conductive film that is excellent in conductivity and weatherability by a low-temperature heat treatment.

SOLUTION: In liquid according to the invention, metallic film particles are dispersed by reducing and precipitating the same by adding a reducing agent to such liquid that contains water soluble resin formed of metallicous and cellulose derivative (for example, hydroxyl propyl cellulose) and by making the water soluble resin gelled through a heat treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-93414

(P2001-93414A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
H 0 1 J 9/20		H 0 1 J 9/20	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 E 4 K 0 1 7
	3 0 3		3 0 3 B 5 C 0 2 8
B 2 2 F 9/24		B 2 2 F 9/24	E 5 C 0 3 2
			F 5 E 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-266068

(22) 出願日 平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 阿部 啓介

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 真田 恭宏

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 竹宮 聡

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

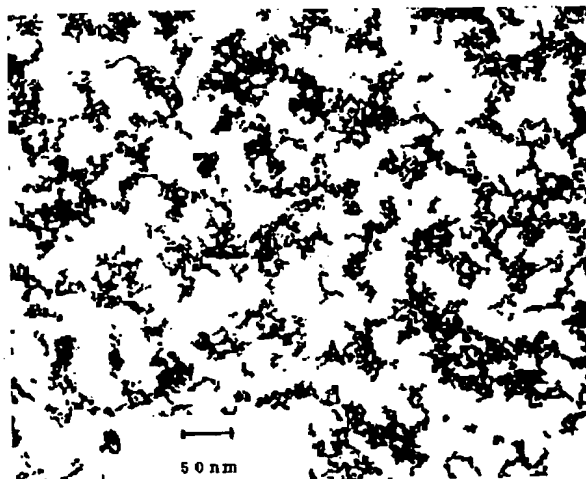
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜形成用塗布液およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 塗布液の状態で分散安定性に優れ、低温熱処理により、導電性および耐候性に優れた高性能な導電膜を形成できる塗布液の提供。

【解決手段】 金属イオンと、セルロース誘導体（例えばヒドロキシプロピルセルロース）からなる水溶性樹脂とを含む液に、還元剤を添加して金属微粒子を還元析出させるとともに、加熱により水溶性樹脂をゲル化させることによって金属微粒子を分散させた塗布液。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属イオンと、セルロース誘導体からなる水溶性樹脂と、水とを含む液に、還元剤を添加することにより金属微粒子を還元析出させ、加熱により前記水溶性樹脂をゲル化させることによって前記金属微粒子を分散させて得られる導電膜形成用塗布液。

【請求項 2】金属微粒子が、Ag、Au、Pd、Ru、Pt、Ir、Re、Rh、CuおよびNiからなる群から選ばれた 1 種以上である請求項 1 に記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項 3】金属微粒子の濃度が、塗布液全重量に対して 0.01～5 重量%である請求項 1 または 2 に記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項 4】水溶性樹脂が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースからなる群から選ばれた 1 種以上である請求項 1～3 いずれか 1 項に記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項 5】水溶性樹脂の平均分子量が 5000～500000 である請求項 1～4 いずれか 1 項に記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項 6】水溶性樹脂の含有量が、金属微粒子に対して 0.5～100 重量%である請求項 1～5 いずれか 1 項に記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項 7】請求項 1～6 いずれか 1 項に記載の導電膜形成用塗布液を基体上に塗布することにより形成された導電膜。

【請求項 8】請求項 7 に記載の導電膜の上に、該導電膜よりも屈折率が低い膜が形成されてなる低反射導電膜。

【請求項 9】ガラス基体上に、請求項 7 に記載の導電膜、または請求項 8 に記載の低反射導電膜が形成されたガラス物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電膜形成用塗布液、特に、ブラウン管パネル等のガラス基体表面において、電磁波シールド性能等を発揮し得る、優れた導電性を有する導電膜を形成することが可能な、導電膜形成用塗布液に関する。本発明は、さらに、かかる導電膜形成用塗布液を用いて形成した導電膜、および、かかる導電膜を用いた低反射導電膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ブラウン管は高電圧で作動するために、起動時または終了時にブラウン管表面に静電気が誘発される。静電気は、該表面に埃が付着する、表示画像のコントラスト低下を引き起こす、直接手指が触れた際に軽い電気ショックによる不快感を与える、などの不具合を生じさせる。

【0003】従来、この現象を防止するために、ブラウン管パネル表面に帯電防止膜を付与する試みがされ、例えば、ブラウン管パネル表面を 350℃程度に加熱し、CVD 法により酸化スズおよび酸化インジウム等の導電性酸化物層をパネル表面に設ける方法（特開昭 63-76247）等が提案されてきた。

【0004】しかし、この方法では装置コストがかかることに加え、ブラウン管表面を高温に加熱するためにブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下したりする問題があった。また、上記導電層に用いる材料としては酸化スズが一般的であるが、低温処理では、十分な導電性を有する高性能な膜が得にくい欠点があった。

【0005】また、近年、電磁波ノイズによる電子機器への電波障害が社会問題となり、それらを防止するために規格の作成や規制が行われている。電磁波ノイズ問題に対する解決策としては、導電性被膜をブラウン管表面に設け、該導電性被膜に当たった電磁波を、被膜内に誘導される渦電流の作用で反射することによって、電磁波シールドを行うことが知られている。

【0006】しかし、このような性能を発揮するためには、導電性被膜が、高い電界強度に耐え得る程の優れた導電性を有している必要があるが、それほどの良導電性の膜を得ることはさらに困難であった。

【0007】一方、導電膜の製造方法に関し、例えば、基体に金属塩と還元剤との混合液を塗布して導電膜を形成する（特開平 6-310058）ことが提案されているが、この方法では金属塩溶液の安定性に乏しいために、該溶液と還元剤との混合後、直ちに混合液を基体に塗布する必要があり、また、溶液自体の成膜性が乏しいために得られる膜の外観が悪いという欠点があった。

【0008】一般に金属、特に貴金属コロイドの調製方法としては、還元剤を用いて希薄溶液中で貴金属微粒子を還元析出させる方法が知られている。このとき、還元析出した金属微粒子は、保護コロイドとよばれる無機イオン、有機酸、高分子樹脂等により安定化され、液中で凝集沈殿せず、分散状態を維持できる。

【0009】しかし、このままでは、保護コロイドの効果が強く、十分な導電性を有する導電膜が得られにくい。ため、還元析出時に生成した副生成イオンおよび過剰な保護コロイドを脱塩処理等の方法で除去することが必要である。保護コロイドとして、クエン酸イオン、ギ酸等を用いた場合は、脱塩処理等により、過剰分を除去できるが、ゾルの安定性が損なわれ、分散安定性に優れた導電膜形成用塗布液の実現は困難であった。

【0010】また、保護コロイドとしての作用が知られている高分子樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル酸化物、ポリスチレンスルホン酸等のイオン性解離基を有するものや、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル酸化物、ポリヒドロキシエチルメタクリレ

ート等の水酸基を有するもの、ポリビニルピロリドン等の分子内に電子対供与原子（N原子）を有するもの、デンプン、ゼラチン等の天然高分子などがある。

【0011】しかし、この内、イオン性解離基や水酸基を有する高分子は、金属イオンとの共存下では、イオン性解離基や水酸基などの極性基が金属イオンを介してポリマー分子間の架橋点となり、ゲルを形成するため、金属イオンとの共存下では十分な保護コロイドの効果を発現しない。分子内に電子対供与原子（N原子）を有するものは、金属微粒子に吸着しやすいが、保護コロイドとしての効果が強すぎ、金属微粒子が単分散状態に近づくため、十分な導電性を有する膜を形成しにくい。また、天然高分子は溶液を冷却した場合、水素結合により架橋を形成しゲル化しやすいため、保護コロイドとしての制御が難しい。

【0012】このように、従来保護コロイドとして知られている高分子樹脂では、導電膜形成用塗布液の金属微粒子に対する保護コロイドとしては不適切であり、塗布液の状態で分散安定性に優れ、高い導電性を有する導電膜を形成できる導電膜形成用塗布液は得られていない。

【0013】一方、また、導電膜を形成するために、金属塩と導電性酸化物微粒子とを含有する液、または金属塩と金属で表面が被覆された微粒子を含有する液（特開平7-258862）が提案されている。しかし、前記の導電性酸化物微粒子は導電性が金属単体の場合よりも劣り、また、金属で表面が被覆された微粒子も金属と非金属微粒子との界面で接触抵抗が生じ、結果として得られる膜の導電性は充分ではなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術が有する問題点を解決し、塗布液の状態で金属微粒子の分散安定性に優れており、ブラウン管フェイス面等のガラス基体表面上に、低温熱処理により、耐候性、外観に優れ、電磁波シールド性能も発揮しうる高い導電性を有する導電膜を形成できる導電膜形成用塗布液の提供を目的とする。

【0015】本発明は、さらに、かかる導電膜形成用塗布液を用いて形成した導電膜、および、かかる導電膜を用いた導電性と反射防止効果に優れた低反射導電膜の提供を目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の導電膜形成用塗布液（以下、単に塗布液という）は、金属微粒子が分散したゾルからなり、該ゾル中の金属微粒子が鎖状連鎖構造をなし、かつ分散していることを特徴とする。

【0017】図1に本発明の塗布液の一例の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。本発明の塗布液は、例えば以下のようにして得られる。すなわち、金属イオンと、セルロース誘導体からなる水溶性樹脂と、水を含む液に、還元剤を添加することにより金属微粒子を還元

析出させ、加熱により前記水溶性樹脂をゲル化させることによって前記金属微粒子を分散させて本発明の塗布液が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】金属微粒子は、特に限定されないが、導電性、化学的実用性、耐久性等の理由からAg、Au、Pd、Ru、Pt、Ir、Re、Rh、CuおよびNiからなる群から選ばれた1種以上であることが好ましい。2種以上、すなわち、合金金属の例としては、Au-Pd、Ru-Re、Au-Ag、Ag-Pdなどが挙げられる。金属微粒子は、金属イオンと、セルロース誘導体からなる水溶性樹脂とを含む液に、還元剤を添加して還元析出させることにより得られる。

【0019】金属イオンの還元剤としては、特に限定されず、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムなどの水素化物や、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、ギ酸、シュウ酸、ホスフィン酸ナトリウムなどが好ましく用いられる。還元剤は、後述するように、金属微粒子が水溶性樹脂のゲル化によって分散した後に、限外濾過等の脱塩濃縮処理により除去されることが好ましい。

【0020】金属微粒子は平均一次粒径が100nm以下であることが好ましい。金属微粒子の平均一次粒径が100nm超では、形成される膜において可視光の散乱が生じて、膜の透明性が著しく低下するとともに、塗布液中での金属微粒子の分散均一性および分散安定性が著しく損なわれる。金属微粒子の平均一次粒径は、塗布液中での分散安定性や、液を塗布して形成した膜の導電特性などから、5～30nmであることが特に好ましく、10～20nmであることがさらに好ましい。

【0021】金属微粒子の濃度は、塗布液全重量に対して0.01～5重量%とするのが好ましい。金属微粒子濃度が5重量%超では、形成される膜の透明性が著しく低下し、金属微粒子濃度が0.01重量%未満では、形成される膜の抵抗が上昇する。0.05～2重量%とするのが特に好ましい。

【0022】還元剤によって還元析出した金属微粒子は、加熱により、水溶性樹脂をゲル化させることによって分散される。水溶性樹脂は、セルロース誘導体からなる。水溶性樹脂がゲル化し、溶液の粘性率が急上昇する温度（ゲル化点）は、溶液の組成等により変化するが、実際の作業上、35℃以上が好ましい。35℃未満であると塗布液の調製に冷却等の操作が必要となる。

【0023】また、水溶性樹脂の平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析による平均分子量）は、5000～5000000であることが好ましい。平均分子量が5000未満では、水溶性樹脂による保護コロイド効果が小さくなるため、液中での金属微粒子の安定性が劣り、凝集が経時的に進行しやすくなる。また、平均分子量が5000000超では、形成した膜中

での金属微粒子間の距離が広がり、膜の導電性が低下する。金属微粒子が塗布液中で連鎖構造を維持し、きわめて安定して分散することが可能で、かつ形成される膜が良好な導電性を発現することから、平均分子量は、10000~100000であることが特に好ましい。

【0024】水溶性樹脂の例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースからなる群から選ばれた1種以上が挙げられる。

【0025】水溶性樹脂の含有量は、金属微粒子に対して0.5~100重量%であることが好ましい。0.5重量%未満では、水溶性樹脂による保護コロイド効果が低く、経時的に金属微粒子の凝集が進行し、形成される膜の可視光の散乱が増大し、膜の透明性が低下するうえ、金属微粒子の液中での沈降も生じる。100重量%超では、液の分散性は良好であるが、成膜した導電膜中に残存する水溶性樹脂が多く、金属微粒子間の接触が悪化し、形成される膜の導電連鎖性が欠如し、膜の導電性が低下する。

【0026】本発明の塗布液においては、溶媒として水を用いるが、形成する導電膜の外観を整えるために、液の表面張力や粘性率等を制御するための溶媒を適宜使用できる。かかる溶媒としては、各種の有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール等の多価アルコール類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル等のエーテル類、2,4-ペンタンジオン、ジアセトンアルコール等のケトン類、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル類、*N*-メチルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物が挙げられる。

【0027】本発明の塗布液には、形成される導電膜の透過率等の物性を変えるために、Sn、Sb、In、Zn、Ga、Ru、Al、Si、TiおよびZrからなる群から選ばれた1種以上の元素の化合物（特に酸化物の微粒子）を、添加剤として添加できる。

【0028】例えば、SnをドーブしたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSbをドーブしたSnO<sub>2</sub>は、形成される導電膜の抵抗を上昇させずに透過率を制御できるため、添加剤として好適に用いられる。また、SiO<sub>2</sub>（特にケイ酸エチル等を加水分解して得られるSiO<sub>2</sub>ゾル）は、塗布液の濡れ性が向上するため、添加剤として好適である。TiO<sub>2</sub>も、塗布液の濡れ性および形成される導電膜の色調を制御できるため、添加剤として好適である。

【0029】添加剤は、微粒子またはアルコキシドの加

水分解物の形態で本発明の塗布液に添加してもよく、また、超音波分散機やサンドミル等の分散機により分散した液として添加してもよい。さらに塗布液の基体への濡れ性を向上させるために、本発明の塗布液に種々の界面活性剤を添加してもよい。

【0030】本発明の塗布液は、それ自体で基体上への塗布液として使用できる。本発明の塗布液の溶媒として、低沸点溶媒を用いた場合には、室温下での乾燥でも導電膜を形成できる。溶媒として、沸点が100~250℃にある中~高沸点溶媒を用いた場合には、室温乾燥しても溶媒が塗膜中に残留するため、加熱処理を行うことが好ましい。加熱温度の上限は、導電膜が形成される基体として用いられるガラス、プラスチック等の軟化点によって決定される。基体がガラスである場合、好ましい加熱温度範囲は100~500℃程度である。

【0031】本発明の塗布液を基体上に塗布し、必要に応じて乾燥、加熱等を行って導電膜が形成される。かかる導電膜を形成する基体がブラウン管パネル等であって、低反射性能を付与したい場合においては、導電膜上に低屈折率膜を形成することで、光の干渉作用を利用した低反射導電膜を形成できる。例えば、基体がガラス（屈折率 $n=1.52$ ）の場合、本発明の塗布液を用いて形成した導電膜の上に、導電膜の屈折率の約（1/1.23）の屈折率の低屈折率膜を形成することにより、膜の反射率を最も低減できる。膜の反射率の低減には、可視光領域（特に555nm）の反射率を低減することが好ましいが、実用上は反射外観等を考慮し、適宜決定することが好ましい。

【0032】このような2層からなる低反射導電膜における低屈折率膜としては、形成される膜の硬度等の点から、ケイ素化合物を含有する塗布液を用いて形成することが好ましい。さらに、屈折率を低減するため、低屈折率膜形成用の塗布液にMgF<sub>2</sub>微粒子等を添加してもよい。

【0033】低屈折率膜形成用の塗布液に含有されるケイ素化合物としては、Siアルコキシド等の種々のものが使用でき、例えば、Si(OR)<sub>y</sub>・R'<sub>4-y</sub>（yは3または4であり、R、R'はアルキル基を示す）で示されるSiアルコキシドまたはその加水分解物が挙げられる。Siアルコキシドの具体例としては、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドなどが挙げられる。

【0034】Siアルコキシドは、アルコール、エステル、エーテル等に溶解しても使用でき、Siアルコキシド溶液に塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フッ酸、またはアンモニア水溶液を添加してSiアルコキシドを加水分解しても使用できる。また、低屈折率膜形成用の塗布液において、Siアルコキシドの含有割合は、液の保存安定性の観点から、溶媒に対して30重量%（固形分換算）以下であることが好ましい。

【0035】また、低屈折率膜形成用の塗布液には、形成される膜の強度向上のために、バインダーとして、Zr、Ti、Sn、Al等のアルコキシドや、これらの加水分解物を添加して、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうち1種、または2種以上の複合物を低屈折率膜中に含有させることができる。さらに低屈折率膜形成用の塗布液の、導電膜や基体に対する濡れ性を向上させるために、この低屈折率膜形成用の塗布液に界面活性剤を添加してもよい。添加される界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアルキルエーテル硫酸エステル等が挙げられる。

【0036】本発明の塗布液は、多層の反射防止膜の製造にも利用できる。多層の反射防止膜の構成としては、反射防止をしたい光の波長を $\lambda$ として、基体側より、高屈折率層-低屈折率層を光学厚み $\lambda/2-\lambda/4$ 、または $\lambda/4-\lambda/4$ で形成した2層の反射防止膜、基体側より中屈折率層-高屈折率層-低屈折率層を光学厚み $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/4$ で形成した3層の反射防止膜、基体側より低屈折率層-中屈折率層-高屈折率層-低屈折率層を光学厚み $\lambda/2-\lambda/2-\lambda/2-\lambda/4$ で形成した4層の反射防止膜等が典型的な例として知られている。本発明の塗布液は、これらの多層の反射防止膜における中屈折率層または高屈折率層の形成に使用でき、低屈折率膜形成用の塗布液は低屈折率層の形成に使用できる。

【0037】本発明の塗布液が塗布される基体としては、特に限定されず、ブラウン管パネル、複写機用ガラス板、計算機用パネル、クリーンルーム用ガラス、CRTまたはLCD等の表示装置前面板等の各種ガラス、プラスチック等が挙げられる。

【0038】塗布液の基体上への塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート等の方法が好適に使用できる。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成し、形成される膜に防眩効果を付与してもよく、また、その上にシリカ被膜等のハードコート層を設けてもよい。または、本発明の塗布液をスピンコート法またはスプレーコート法で形成し、その上に低屈折率膜形成用の塗布液をスプレーコートして、表面に凹凸を有する低屈折率膜（例えばシリカ膜）のノングレアコート層を設けてもよい。

【0039】本発明の塗布液と低屈折率膜形成用塗布液の基体に対する塗布量（膜厚）は、被塗布基体の種類、被塗布基体の使用目的等によって変わるので、一概には規定できないが、塗布量は、硬化後の膜の厚みが約5～150nmとなる範囲が好適である。5nm未満では、導電膜の導電性が不十分であり、また2層または多層の膜を形成した場合の低反射性確保等の点で不十分である。150nm超では導電膜の透過率が不十分であり、また2層または多層の膜を形成した場合の低反射性確保等の点で不十分である。

【0040】また、低屈折率膜形成用塗布液の塗布量は硬化後の膜の厚みが約5～150nmとなる範囲が好適である。5nm未満では、膜強度が不十分であり、また2層または多層の膜を形成した場合の低反射性確保等の点で不十分である。150nm超では、膜の外観および低反射性等の点で好ましくない。なお、上述した導電膜および低屈折率膜の上下には、他の膜を介在させて多層構造の低反射導電膜とすることもできる。

【0041】本発明の塗布液により得られる導電膜（低屈折率膜が形成されている場合は低屈折率膜の表面）の表面抵抗（シート抵抗）は、 $10 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、特に $5 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下が好ましい。

【0042】

【作用】一般に酸化物超微粒子は表面に水酸基を有するため、水素結合に起因する鎖状連鎖構造を液中で形成しうると考えられるが、金属微粒子の場合、連鎖の起源である表面の水酸基が存在しないため、連鎖構造が形成され難く、ゾルの分散性と塗膜の導電性の2点を両立させることは難しい。

【0043】本発明においては、室温付近では水に溶解し、加熱によりゲル化し、保護コロイド効果が発現する、セルロース誘導体からなる水溶性樹脂を、金属微粒子の分散安定剤として使用することにより、分散安定性、および導電性に優れた導電膜形成用塗布液が得られる。

【0044】金属微粒子が分散したゾルの安定性の観点からは、ゾルは金属微粒子単独で分散状態を維持していることが好ましいが、形成する膜の導電性の観点からは、金属微粒子同士が連鎖構造を有することが必要である。本発明の塗布液は、ゾル中の金属微粒子が鎖状連鎖構造をなし、かつ分散している。

【0045】本発明の塗布液に用いられる水溶性樹脂である、セルロース誘導体は、室温付近の水中で、分子構造内の水和性部位は通常の水和を生じ疎水性部位は疎水性水和を生じ溶解しているものであるが、溶液の温度を上げるにより、疎水性部位近傍の水の構造性が、熱の影響で乱され、疎水性部位の水和がこわれ、分子としてミセルを形成するものと推察される。このミセルがゲル化の主因であると考えられる。このゲル化は温度に起因するため、温度制御のみで、分散安定性、および導電性に優れた塗布液を実現できる。

【0046】本発明の塗布液における金属微粒子の鎖状連鎖構造は、形成された導電膜においても保たれる傾向があることが、膜をAFM（原子間力顕微鏡）で観察することにより判明している。導電膜においても、金属微粒子の鎖状連鎖構造によって、導電性が確保されていると考えられる。

【0047】

【実施例】以下の例において得られたゾル中の粒子の平均一次粒径は透過型電子顕微鏡によって測定した。

## [例 1]

「A g 微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水 1 L (リットル) に硝酸銀 (A g 63.5 重量%) を 0.78 g、メチルセルロース (平均分子量 100000) を 0.1 g 溶解した。これに水酸化ナトリウム水溶液 (1.12 重量%濃度) 50 g およびホルムアルデヒド水溶液 (36 重量%濃度) 5 g の混合物を添加し搅拌した。添加直後に A g 微粒子が生成した。その後、溶液を 50℃ に加温して 1 時間搅拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、A g 固形分換算で 1.2 重量%の A g ゾル液 40 g を得た。この分散液の A g 微粒子の平均粒径は 12 nm であった (A 1 液とする)。

【0048】「P d 微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水 1 L に塩化パラジウム (I I) (P d 60.0 重量%) を 0.83 g、エチルセルロース (平均分子量 50000) を 0.1 g 溶解した。これに水酸化リチウム水溶液 (1.12 重量%濃度) 70 g およびホルムアルデヒド水溶液 (36 重量%濃度) 8 g の混合物を添加し搅拌した。その後、溶液を 60℃ に加温し、1 時間搅拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、P d 固形分換算で 1.3 重量%の P d ゾル液 38 g を得た。この分散液の P d 微粒子の平均粒径は 15 nm であった (B 1 液とする)。

【0049】「導電膜用コート液の調製」(A 1 液) と (B 1 液) を A g : P d = 4 : 6 (重量比) となるように混合し、エタノールおよび水で希釈し、エタノールが 80 重量%、金属微粒子が 0.35 重量%、メチルセルロースとエチルセルロースの合計が 0.07 重量%、(メチルセルロース + エチルセルロース) / (A g + P d) が 20 重量% となるように調整した (C 1 液とする)。

【0050】「ケイ素化合物含有液の調製」シリコンエトキシド 50 g をエタノール 200 g に溶解し、搅拌下で濃硝酸 1.5 g と純水 33 g との混合溶液を滴下し、室温で 2 時間搅拌して S i O<sub>2</sub> 濃度 4.9 重量% の液を得た (D 1 液とする)。この D 1 液を、プロピレングリコールモノメチルエーテル / イソプロパノール / ジアセトンアルコール = 50 : 40 : 10 (重量比) の混合溶媒で S i O<sub>2</sub> 固形分が 0.70 重量% となるように希釈した (E 1 液とする)。

【0051】「塗布および硬化」C 1 液 20 g を、表面温度 45℃ に加温した 14 インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で、硬化時の膜厚が 40 nm になるように 100 r p m、60 秒間の条件で塗布した後、E 1 液 20 g を C 1 液の塗布時と同一のスピンコート条件で硬化時の膜厚が 60 nm になる塗布量で塗布した後、160℃ で 30 分間加熱し、低反射導電膜を得た。

## 【0052】[例 2]

「A u 微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水 1 L に塩化金酸 (A u 48.0 重量%) を 1.04 g、ヒ

ドロキシプロピルセルロース (平均分子量 25000) を 0.1 g 溶解した。これに水酸化カリウム水溶液

(1.12 重量%濃度) 95 g およびホルムアルデヒド水溶液 (36 重量%濃度) 15 g の混合物を添加し搅拌した。添加直後に A u 微粒子が生成した。その後、溶液を 40℃ に加温し、1 時間搅拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、A u 固形分換算で 1.2 重量% の A u ゾル液 40 g を得た。この分散液の A u 微粒子の平均粒径は 10 nm であった (F 1 液とする)。

【0053】F 1 液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが 80 重量%、金属微粒子が 0.35 重量%、ヒドロキシプロピルセルロースが 0.07 重量%、ヒドロキシプロピルセルロース / A u が 20 重量% となるように調整した (F 2 液とする)。例 1 における C 1 液のかわりに F 2 液を使用したこと以外は例 1 と同様にして低反射導電膜を得た。

## 【0054】[例 3]

「R u 微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水 1 L に塩化ルテニウム水和物 (R u 40.0 重量%) を 1.25 g、カルボキシメチルセルロース (平均分子量 60000) を 0.1 g 溶解した。これに水素化ホウ素ナトリウム水溶液 (10 重量%濃度) 20 g を添加し搅拌した。添加直後に R u 微粒子が生成した。その後、溶液を 40℃ に加温し、1 時間搅拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、R u 固形分換算で 1.5 重量% の R u ゾル液 31 g を得た。この分散液の R u 微粒子の平均粒径は 10 nm であった (G 1 液とする)。

【0055】G 1 液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが 80 重量%、金属微粒子が 0.35 重量%、カルボキシメチルセルロースが 0.07 重量%、カルボキシメチルセルロース / R u が 20 重量% となるように調整した (G 2 液とする)。例 1 における C 1 液のかわりに G 2 液を使用したこと以外は例 1 と同様にして低反射導電膜を得た。

## 【0056】[例 4]

「P t 微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水 1 L にヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (P t 40.0 重量%) を 1.25 g、エチルヒドロキシエチルセルロース (平均分子量 100000) を 0.1 g 溶解した。これに水酸化ナトリウム水溶液 (1.12 重量%濃度) 50 g およびホルムアルデヒド水溶液 (36 重量%濃度) 5 g の混合物を添加し搅拌した。添加直後に P t 微粒子が生成した。その後、溶液を 50℃ に加温し、1 時間搅拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、P t 固形分換算で 1.0 重量% の P t ゾル液 45 g を得た。この分散液の P t 微粒子の平均粒径は 12 nm であった (H 1 液とする)。

【0057】H 1 液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが 80 重量%、金属微粒子が 0.35 重量%、エチルヒドロキシエチルセルロースが 0.07 重量%、

エチルヒドロキシエチルセルロース／Ptが20重量%となるように調整した(H2液とする)。例1におけるC1液のかわりにH2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0058】[例5]

「Ir微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水1Lにヘキサクロイリジウム(IV)酸水和物(Ir38.0重量%)を1.32g、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(平均分子量60000)を0.1g溶解した。これに水酸化ナトリウム水溶液(1.12重量%濃度)80gおよびホルムアルデヒド水溶液(36重量%濃度)15gの混合物を添加し攪拌した。添加直後にIr微粒子が生成した。その後、溶液を45℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Ir固形分換算で1.0重量%のIrゾル液45gを得た。この分散液のIr微粒子の平均粒径は12nmであった(J1液とする)。

【0059】J1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが0.07重量%、ヒドロキシプロピルメチルセルロース／Irが20重量%となるように調整した(J2液とする)。例1におけるC1液のかわりにJ2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0060】[例6]

「Re微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水1Lに過レンニウム酸水溶液(Re38.0重量%)を1.32g、ヒドロキシプロピルセルロース(平均分子量60000)を0.1g溶解した。これに水酸化カリウム水溶液(1.12重量%濃度)95gおよびホルムアルデヒド水溶液(36重量%濃度)15gの混合物を添加し攪拌した。添加直後にRe微粒子が生成した。その後、溶液を45℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Re固形分換算で1.0重量%のReゾル液45gを得た。この分散液のRe微粒子の平均粒径は16nmであった(K1液とする)。

【0061】K1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.37重量%、ヒドロキシプロピルセルロースが0.07重量%、ヒドロキシプロピルセルロース／Reが2重量%となるように調整した(K2液とする)。例1におけるC1液のかわりにK2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0062】[例7]

「Rh微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水1Lに塩化ロジウム(III)水和物(Rh40.0重量%)を1.25g、エチルセルロース(平均分子量40000)を0.1g溶解した。これに水酸化カリウム水溶液(1.12重量%濃度)95gおよびホルムアルデ

ヒド水溶液(36重量%濃度)15gの混合物を添加し攪拌した。添加直後にRh微粒子が生成した。その後、溶液を45℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Rh固形分換算で1.2重量%のRhゾル液40gを得た。この分散液のRh微粒子の平均粒径は18nmであった(L1液とする)。

【0063】L1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、エチルセルロースが0.07重量%、エチルセルロース／Rhが20重量%となるように調整した(L2液とする)。例1におけるC1液のかわりにL2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0064】[例8]

「Cu微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水1Lに塩化第二銅(II)二水和物(Cu37.3重量%)を1.35g、ヒドロキシプロピルセルロース(平均分子量25000)を0.1g溶解した。これに水素化ホウ素ナトリウム水溶液(10重量%濃度)20gを添加し攪拌した。添加直後にCu微粒子が生成した。その後、溶液を40℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Cu固形分換算で1.5重量%のCuゾル液31gを得た。この分散液のCu微粒子の平均粒径は18nmであった(M1液とする)。

【0065】(F1液)と(M1液)をAu:Cu=7:3(重量比)となるように混合し、エタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ヒドロキシプロピルセルロースが0.07重量%、ヒドロキシプロピルセルロース／(Cu+Au)が20重量%となるように調整した(M2液とする)。例1におけるC1液のかわりにM2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0066】[例9]

「Ni微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水1Lに塩化ニッケル(II)六水和物(Ni24.7重量%)を2.0g、メチルセルロース(平均分子量60000)を0.1g溶解した。これに水素化ホウ素ナトリウム水溶液(10重量%濃度)30gを添加し攪拌した。添加直後にNi微粒子が生成した。その後、溶液を45℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Ni固形分換算で1.5重量%のNiゾル液31gを得た。この分散液のNi微粒子の平均粒径は18nmであった(N1液とする)。

【0067】(F1液)と(N1液)をAu:Ni=8:2(重量比)となるように混合し、エタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ヒドロキシプロピルセルロースとメチルセルロースの合計が0.07重量%、(ヒドロキシプロピルセルロース+メチルセルロース)／(Au+Ni)が20重量%となるように調整した(N2液とす

る)。例1におけるC1液のかわりにN2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0068】[例10]

「Ru-Re合金微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水2Lに過レンニウム酸水溶液(Re38.0重量%)を1.32g、塩化ルテニウム水和物(Ru40.0重量%)を1.25g、エチルセルロース(平均分子量50000)を0.2g溶解した。これに水酸化カリウム水溶液(1.12重量%濃度)180gおよびホルムアルデヒド水溶液(36重量%濃度)25gの混合物を添加し攪拌した。添加直後にRe-Ru微粒子が生成した。その後、溶液を45℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Re-Ru固形分換算で1.2重量%のRe-Ruゾル液75gを得た。この分散液のRe-Ru微粒子の平均粒径は19nmであった(P1液とする)。

【0069】P1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、エチルセルロースの合計が0.07重量%、エチルセルロース/(Re+Ru)が20重量%となるように調整した(P2液とする)。例1におけるC1液のかわりにP2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0070】[例11]

「Au-Pd合金微粒子分散液の調製」ガラス容器内で、蒸留水2Lに、塩化金酸(Au48.0重量%)を1.66g、硝酸パラジウム水溶液(Pd5重量%)を4.0g、ヒドロキシプロピルセルロース(平均分子量25000)を0.2g溶解した。これに水酸化カリウム水溶液(1.12重量%濃度)180gおよびホルムアルデヒド水溶液(36重量%濃度)30gの混合物を添加し攪拌した。添加直後にAu-Pd微粒子が生成した。その後、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂により脱塩を行った後、溶液を42℃に加温し、1時間攪拌し、限外濾過により濃縮処理を行い、Au-Pd固形分換算で1.2重量%のAu-Pdゾル液80gを得た。この分散液のAu-Pd微粒子の平均粒径は10nmであった(Q1液とする)。

【0071】Q1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ヒドロキシプロピルセルロースが0.07重量%、ヒドロキシプロピルセルロース/(Au+Pd)が20重量%となるように調整した(Q2液とする)。例1におけるC1液のかわりにQ2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

【0072】Q2液の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図1に示す。図において黒く見える部分が金属微粒子の連なったものである。図1より、本例の塗布液においては、Au-Pd微粒子の大半が、粒子相互間に空隙なく、2個以上結合しており、かつ鎖状連鎖構造を形成し

て分散していることがわかる。

#### 【0073】[例12] (比較例)

ガラス容器内で、蒸留水1Lに塩化金酸(Au48.0重量%)を1.04g、ポリビニルピロリドン(平均分子量40000)を0.1g溶解した。これに水酸化カリウム水溶液(1.12重量%濃度)95gおよびホルムアルデヒド水溶液(36重量%濃度)15gの混合物を添加し攪拌した。添加直後にAu微粒子が生成した。その後、溶液を40℃に加温し、1時間攪拌し、さらに限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、Au固形分換算で1.2重量%のAuゾル液40gを得た。この分散液のAu微粒子の平均粒径は19nmであった(R1液とする)。

【0074】R1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ポリビニルピロリドンが0.07重量%、ポリビニルピロリドン/Auが20重量%となるように調整した(R2液)。例1におけるC1液のかわりにR2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0075】[例13] (比較例)

ITO粒子(酸化インジウムと酸化錫の総量に対して酸化錫を8重量%含む酸化インジウム粒子)をpH2の酸性水溶液に添加し、サンドミルで1時間粉砕解膠を行った。この液を限外濾過により脱塩濃縮処理を行い、ITO粒子固形分換算で1.2重量%のITOゾル液80gを得た。この分散液のITO微粒子の平均粒径は48nmであった(S1液とする)。

【0076】S1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.95重量%となるように調整した(S2液とする)。例1におけるC1液のかわりにS2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

#### 【0077】[例14] (比較例)

ヒドロキシプロピルセルロース0.2gのかわりにポリアクリル酸(平均分子量5000)0.2gを用いたこと以外は、例11と同様にして、Au-Pd固形分換算で1.2重量%のAu-Pdゾル液80gを得た。この分散液のAu-Pd微粒子の平均粒径は10nmであった(T1液とする)。

【0078】T1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ポリアクリル酸が0.07重量%、ポリアクリル酸/(Au+Pd)が20重量%となるように調整した(T2液とする)。例1におけるC1液のかわりにT2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

【0079】T2液のTEM写真を図2に示す。図において黒く見える部分が金属微粒子が凝集したものである。図2より、本例の塗布液においては、Au-Pd微粒子の大半が、凝集して大きな塊を形成しており、分散

安定性に欠けることがわかる。

【0080】〔例15〕（比較例）

ヒドロキシプロピルセルロース0.2gのかわりにポリビニルアルコール（鹸化度81.5、平均分子量50000）0.2gを用いたこと以外は、例11と同様にし、Au-Pd固形分換算で1.2重量%のAu-Pdゾル液80gを得た。この分散液のAu-Pd微粒子の平均粒径は10nmであった（U1液とする）。

【0081】U1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.30重量%、ポリビニルアルコールが0.06重量%、ポリビニルアルコール／（Au+Pd）が20重量%となるように調整した（U2液とする）。例1におけるC1液のかわりにU2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射導電膜を得た。

【0082】U2液のTEM写真を図3に示す。図において黒く見える部分が金属微粒子である。図3より、本例の塗布液においては、Au-Pd微粒子の大半が、他の粒子から離れて、粒子単独で分散していることがわかる。

【0083】〔例16〕（比較例）

ヒドロキシプロピルセルロース0.2gのかわりにポリビニルピロリドン（平均分子量40000）0.2gを用いたこと以外は、例11と同様にし、Au-Pd固形分換算で1.2重量%のAu-Pdゾル液80gを得た。この分散液のAu-Pd微粒子の平均粒径は10nmであった（V1液とする）。

【0084】V1液をエタノールおよび水で希釈し、エタノールが80重量%、金属微粒子が0.35重量%、ポリビニルピロリドンが0.07重量%、ポリビニルピロリドン／（Au+Pd）が20重量%となるように調整した（V2液とする）。例1におけるC1液のかわりにT2液を使用したこと以外は例1と同様にして低反射

導電膜を得た。

【0085】V2液のTEM写真を図4に示す。図において黒く見える部分が金属微粒子である。図4より、本比較例の塗布液においては、Au-Pd微粒子は、接近してはいるが、互いに空隙をあけて分散していることがわかる。

【0086】〔評価結果〕例1～16で得られた各低反射導電膜の物性を以下の方法で測定した結果を表1に示す。なお、表1において4E2は $4 \times 10^2$ を意味し、

10 他も同様である。  
（1）導電性：ローレスタ抵抗測定器（三菱油化製）により膜表面の表面抵抗（ $\Omega/\square$ ）を測定した。測定に際しては低屈折率膜であるシリカ膜表面で表面抵抗を測定した。

（2）透過率：日立製作所製スペクトロフォトメータU-3500により380～780nmでの視感透過率（%）を測定した。

（3）反射率：GAMMA分光反射率スペクトル測定器により膜の400～700nmでの視感反射率（%）を測定した。

20 【0087】（4）耐擦傷性：1kg荷重下で消しゴム（ライオン社製50-50）で膜表面を50回往復後、その表面の傷の付き具合を目視で判断した。評価基準は、傷が全く付かない場合を○、傷が多少付く場合を△とした。

（5）耐候性：センエンジニアリング社製PHOTODRYCLEARE PL7-200により254nmを主波長とする紫外線を20時間照射した後での膜の導電性を測定した。

30 （6）耐薬品性：10重量%濃度の塩酸水溶液に膜を72時間浸漬した後の膜の導電性を測定した。

【0088】

【表1】

例	導電性 ( $\Omega/\square$ )	透過率 (%)	反射率 (%)	耐擦 傷性	耐候性 ( $\Omega/\square$ )	耐薬品性 ( $\Omega/\square$ )
1	2E2	78	0.7	○	2E2	3E2
2	1E2	80	0.8	○	1E2	1E2
3	2E3	82	0.8	○	2E3	2E3
4	4E3	90	0.8	○	4E3	4E3
5	6E3	89	0.8	○	6E3	6E3
6	6E3	82	0.8	○	6E3	6E3
7	9E2	84	0.8	○	9E2	1E3
8	4E2	78	0.8	○	4E2	4E2
9	5E2	80	0.8	○	6E2	7E2
10	1E3	79	0.8	○	1E3	1E3
11	1E2	80	0.8	○	1E2	1E2
12	9E4	82	0.8	△	9E4	9E4
13	1E4	98	0.8	○	2E5	8E5
14	8E3	85	1.6	△	8E3	8E3
15	8E3	90	1.4	△	8E3	8E3
16	1E12	85	1.5	△	5E11	1E12

## 【0089】

【発明の効果】本発明によれば、塗布液の状態で分散安定性に優れており、ブラウン管フェイス面等のガラス基体上に、低温熱処理により、耐候性、および外観に優れ、電磁波シールド性能も発揮する高い導電性を有する導電膜を形成できる。

## 20 【図面の簡単な説明】

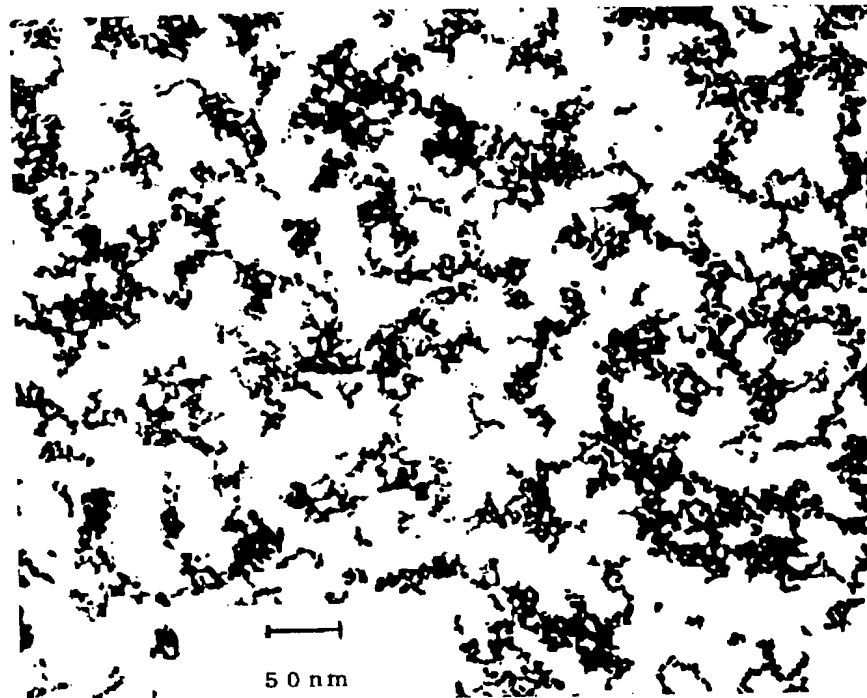
【図1】例11の塗布液の透過型電子顕微鏡（TEM）写真。

【図2】例14の塗布液のTEM写真。

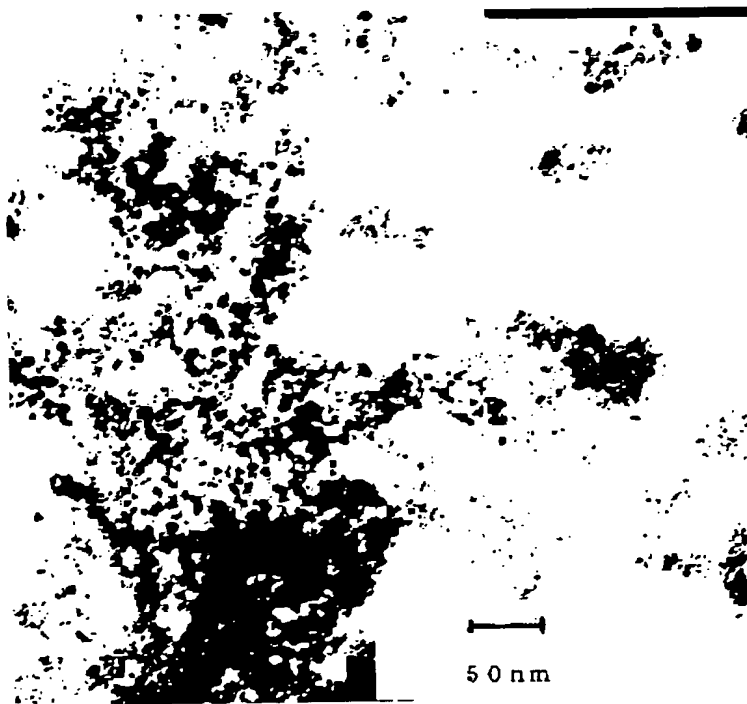
【図3】例15の塗布液のTEM写真。

【図4】例16の塗布液のTEM写真。

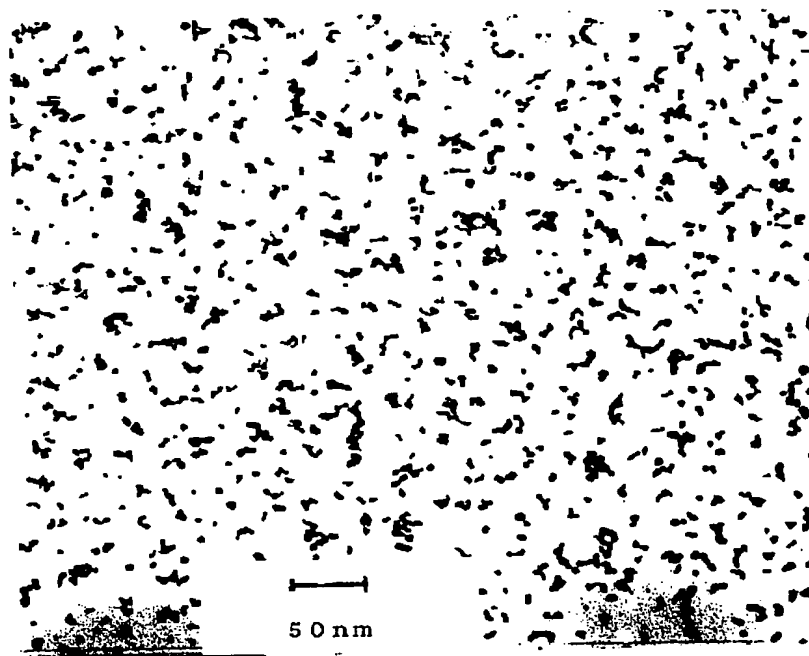
【図1】



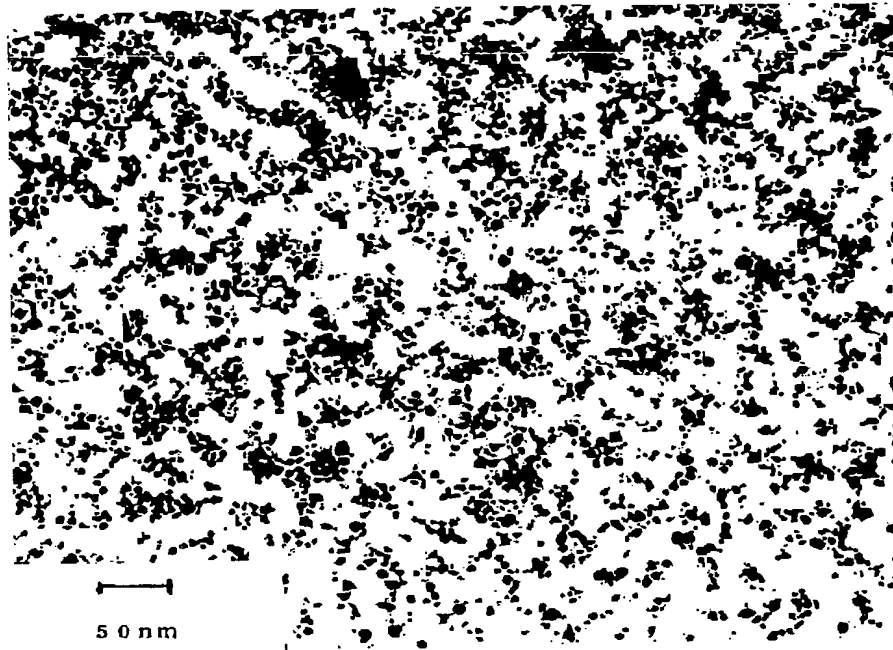
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 J 29/88

H 0 1 J 29/88

H 0 5 K 9/00

H 0 5 K 9/00

V

(72)発明者 猪熊 久夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4D075 CA22 DA06 DB13 DC21 EA06

EB07 EC10

4K017 AA03 AA08 BA02 BA03 BA05

DA01 EJ01 FB07 FB11

5C028 AA02 AA05 AA10

5C032 AA01 DD02 DE01 DF01 DF04

DF07 DG01 DG02 DG06

5E321 BB21 BB57 GG05 GH01